



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월28일  
(11) 등록번호 10-1128782  
(24) 등록일자 2012년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 4/34 (2006.01) C07C 409/34 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2004-7013571  
(22) 출원일자(국제) 2003년02월20일  
심사청구일자 2007년12월21일  
(85) 번역문제출일자 2004년08월31일  
(65) 공개번호 10-2004-0096638  
(43) 공개일자 2004년11월16일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/001746  
(87) 국제공개번호 WO 2003/074573  
국제공개일자 2003년09월11일  
(30) 우선권주장  
02075882.7 2002년03월01일  
유럽특허청(EPO)(EP)  
(56) 선행기술조사문헌  
US19985831131 A1\*  
US19703502701 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
아크조 노벨 엔.브이.  
네덜란드 아른헴 (우편번호:엔엘-6824 비엠) 벨페르베그 76  
(72) 발명자  
탐머마리누스카타리누스  
네덜란드 살크하아르 데 하아르만센크 10  
데중조한네스자코부스테오도루스  
네덜란드 베스터보오르트 데 함 13  
오베르캄프조한네스빌리브로르두스안토니우스  
네덜란드 레펠러벨트 아아크스트라아트 16  
(74) 대리인  
김명신, 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 **디아실 퍼옥사이드와 관련한 중합 방법**

(57) 요약

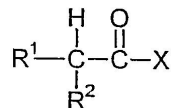
본 발명은 중합 반응에서 특정 디아실 퍼옥사이드를 제조하고 사용하는 방법에 관한 것으로서, 퍼옥사이드와 관련한 안정성의 문제를 극복하기 위해서 짧은 시간들 내에서 퍼옥사이드가 중합 방법에서 제조되고 사용되는 것을 특징으로 한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(a) 수상(水相)에서, 하기 화학식 2:

(화학식 2)



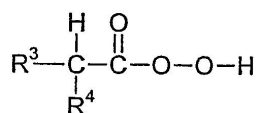
(상기 화학식 2에서,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 하기 화학식 1에 정의된 것과 동일하며, X는 할라이드임)

의 1종 이상의 산 할라이드(acid halide)를,

i)  $\text{MOOH}/\text{M}_2\text{O}_2$ (여기서, M은 1종 이상의 퍼옥사이드를 분해시키지 않으면서  $\text{H}_2\text{O}_2$ 와 반응하여  $\text{MOOH}/\text{M}_2\text{O}_2$ 를 형성하는 금속 또는 암모늄-함유 작용기임)와 반응시키거나, 또는

ii) 상기  $\text{MOOH}/\text{M}_2\text{O}_2$  및 하나 이상의 하기 화학식 3:

(화학식 3)

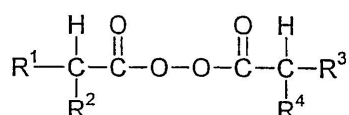


(상기 화학식 3에서,  $\text{R}^3$  및  $\text{R}^4$ 는 하기 화학식 1에 정의된 것과 동일함)

의 과산(peracid) 또는 이의 M 염과 반응시킴으로써,

하기 화학식 1의 디아실 퍼옥사이드(diacyl peroxide)를 포함하는 수성 혼합물을 제조하는 단계[여기서, 상기 산 할라이드 또는 산 할라이드의 혼합물은  $\text{MOOH}/\text{M}_2\text{O}_2$  및/또는 하나 이상의 과산 또는 과산 염을 함유하는 물과만 접촉됨](과산화 단계):

(화학식 1)



[상기 화학식 1에서,

$\text{R}^1 - \text{R}^4$ 은 독립적으로 수소, 할로젠, 및 1개 이상의 할로젠 원자로 치환되거나 치환되지 않은, 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 또는 불포화 알킬기, 알카릴기 및 아릴기(단,  $\text{R}^1$  및/또는  $\text{R}^2$ 가 수소이면,  $\text{R}^3$  및/또는  $\text{R}^4$ 는 수소가 아니고, 반대로  $\text{R}^3$  및/또는  $\text{R}^4$ 가 수소이면,  $\text{R}^1$  및/또는  $\text{R}^2$ 는 수소가 아님)로 이루어진 군으로부터 선택되며,

$\text{R}^1 - \text{C} - \text{R}^2$  및/또는  $\text{R}^3 - \text{C} - \text{R}^4$ 는 포화되거나 또는 불포화될 수 있고, 1개 이상의 독립적으로 선택된  $\text{R}^1$ 기로 치환될 수 있는 고리 구조의 일부일 수 있거나, 또는  $\text{R}^1 - \text{C}(\text{R}^2)\text{H}$ 와  $\text{R}^3 - \text{C}(\text{R}^4)\text{H}$  중 하나는 방향족 고리 구조를 나타내고,

상기 화학식 1에서,  $\text{R}^2$ 가 할로젠이고,  $\text{R}^4$ 는 수소이며,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^3$ 는 둘 다 10 개 내지 16 개의 탄소 원자를 갖는 장쇄 알킬기인 디아실 퍼옥사이드는 제외됨];

(b) (a) 단계로부터 유래한 생성물인 화학식 1의 디아실 퍼옥사이드를 포함하는 생성물을 중합 반응기로 이송하는 단계; 및

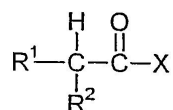
(c) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 존재 하에서 상기 디아실 퍼옥사이드를 열분해하여 유기 자유 라디칼을 생성시킴으로써, 상기 중합 반응기 내에서 상기 단량체를 중합하는 단계(여기서, 상기 중합되는 단량체의 80% w/w 이상은 비닐 클로라이드 단량체(VCM: vinyl chloride monomer)로 이루어짐)

를 포함하는, 디아실 퍼옥사이드를 사용하는 중합 방법.

## 청구항 2

(a) 수상(水相)에서, 하기 화학식 2:

(화학식 2)



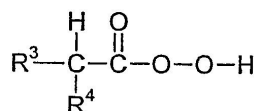
(상기 화학식 2에서,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 하기 화학식 1에 정의된 것과 동일하며, X는 할라이드임)

의 1종 이상의 산 할라이드(acid halide)를,

i)  $\text{MOOH}/\text{M}_2\text{O}_2$ (여기서, M은 1종 이상의 퍼옥사이드를 분해시키지 않으면서  $\text{H}_2\text{O}_2$ 와 반응하여  $\text{MOOH}/\text{M}_2\text{O}_2$ 를 형성하는 금속 또는 암모늄-함유 작용기임)와 반응시키거나, 또는

ii) 상기  $\text{MOOH}/\text{M}_2\text{O}_2$  및 하나 이상의 하기 화학식 3:

(화학식 3)

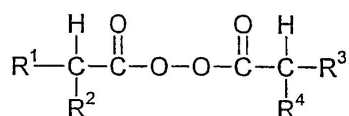


(상기 화학식 3에서,  $\text{R}^3$  및  $\text{R}^4$ 는 하기 화학식 1에 정의된 것과 동일함)

의 과산(peracid) 또는 이의 M 염과 반응시킴으로써,

하기 화학식 1의 디아실 퍼옥사이드(diacyl peroxide)를 포함하는 수성 혼합물을 제조하는 단계[여기서, 상기 산 할라이드 또는 산 할라이드의 혼합물은  $\text{MOOH}/\text{M}_2\text{O}_2$  및/또는 하나 이상의 과산 또는 과산 염을 함유하는 물과만 접촉됨](과산화 단계):

(화학식 1)



[상기 화학식 1에서,

$\text{R}^1 - \text{R}^4$ 는 독립적으로 수소, 할로젠, 및 1개 이상의 할로젠 원자로 치환되거나 치환되지 않은, 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 또는 불포화 알킬기, 알카릴기 및 아랄킬기(단,  $\text{R}^1$  및/또는  $\text{R}^2$ 가 수소이면,  $\text{R}^3$  및/또는  $\text{R}^4$ 는 수소가 아니고, 반대로  $\text{R}^3$  및/또는  $\text{R}^4$ 가 수소이면,  $\text{R}^1$  및/또는  $\text{R}^2$ 는 수소가 아님)로 이루어진 군으로부터 선택되며,

$\text{R}^1 - \text{C} - \text{R}^2$  및/또는  $\text{R}^3 - \text{C} - \text{R}^4$ 는 포화되거나 또는 불포화될 수 있고, 1개 이상의 독립적으로 선택된  $\text{R}^1$ 기로 치환될 수 있는 고리 구조의 일부일 수 있거나, 또는  $\text{R}^1 - \text{C}(\text{R}^2)\text{H}$ 와  $\text{R}^3 - \text{C}(\text{R}^4)\text{H}$  중 하나는 방향족 고리 구조를 나타내고,

상기 화학식 1에서,  $\text{R}^2$ 가 할로젠이고,  $\text{R}^4$ 가 수소이며,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^3$ 는 둘 다 알킬기라면, 상기 각각의 알킬기는 6 개

이하의 탄소 원자를 가짐];

(b) (a) 단계로부터 유래한 생성물인 화학식 1의 디아실 퍼옥사이드를 포함하는 생성물을 중합 반응기로 이송하는 단계; 및

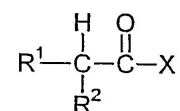
(c) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 존재 하에서 상기 디아실 퍼옥사이드를 열분해하여 유기 자유 라디칼을 생성시킴으로써, 상기 중합 반응기 내에서 상기 단량체를 중합하는 단계(여기서, 상기 중합되는 단량체의 80% w/w 이상은 비닐 클로라이드 단량체(VCM: vinyl chloride monomer)로 이루어짐)

를 포함하는, 디아실 퍼옥사이드를 사용하는 중합 방법.

### 청구항 3

(a) 수상(水相)에서, 하기 화학식 2:

(화학식 2)



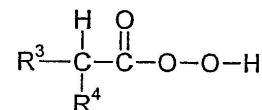
(상기 화학식 2에서,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 하기 화학식 1에 정의된 것과 동일하며, X는 할라이드임)

의 1종 이상의 산 할라이드(acid halide)를,

i)  $\text{MOOH}/\text{M}_2\text{O}_2$ (여기서, M은 1종 이상의 퍼옥사이드를 분해시키지 않으면서  $\text{H}_2\text{O}_2$ 와 반응하여  $\text{MOOH}/\text{M}_2\text{O}_2$ 를 형성하는 금속 또는 암모늄-함유 작용기임)와 반응시키거나,

ii) 하나 이상의 하기 화학식 3:

(화학식 3)



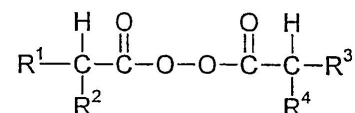
(상기 화학식 3에서,  $\text{R}^3$  및  $\text{R}^4$ 는 하기 화학식 1에 정의된 것과 동일함)

의 과산(peracid) 또는 이의 M 염과 반응시키거나, 또는

iii) 상기  $\text{MOOH}/\text{M}_2\text{O}_2$  및 하나 이상의 상기 화학식 3의 과산(peracid) 또는 이의 M 염과 반응시킴으로써,

하기 화학식 1의 디아실 퍼옥사이드(diacyl peroxide)를 포함하는 수성 혼합물을 제조하는 단계[여기서, 상기 산 할라이드 또는 산 할라이드의 혼합물은  $\text{MOOH}/\text{M}_2\text{O}_2$  및/또는 하나 이상의 과산 또는 과산 염을 함유하는 물과만 접촉됨](과산화 단계):

(화학식 1)



[상기 화학식 1에서,

$\text{R}^1$ - $\text{R}^4$ 는 독립적으로 수소, 및 1개 이상의 할로젠 원자로 치환되거나 치환되지 않은, 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 또는 불포화 알킬기, 알카릴기 및 아랄킬기(단,  $\text{R}^1$  및/또는  $\text{R}^2$ 가 수소이면,  $\text{R}^3$  및/또는  $\text{R}^4$ 는 수소가 아니고, 반대로  $\text{R}^3$  및/또는  $\text{R}^4$ 가 수소이면,  $\text{R}^1$  및/또는  $\text{R}^2$ 는 수소가 아님)로 이루어진 군으로부터 선택되며,

$R^1-C-R^2$  및/또는  $R^3-C-R^4$ 는 포화되거나 또는 불포화될 수 있고, 1개 이상의 독립적으로 선택된  $R^1$ 기로 치환될 수 있는 고리 구조의 일부일 수 있거나, 또는  $R^1-C(R^2)H$ 와  $R^3-C(R^4)H$  중 하나는 방향족 고리 구조를 나타냄];

(b) (a) 단계로부터 유래한 생성물인 화학식 1의 디아실 퍼옥사이드를 포함하는 생성물을 중합 반응기로 이송하는 단계; 및

(c) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 존재 하에서 상기 디아실 퍼옥사이드를 열분해하여 유기 자유 라디칼을 생성시킴으로써, 상기 중합 반응기 내에서 상기 단량체를 중합하는 단계(여기서, 상기 중합되는 단량체의 80% w/w 이상은 비닐 클로라이드 단량체(VCM: vinyl chloride monomer)로 이루어짐)

를 포함하는, 디아실 퍼옥사이드를 사용하는 중합 방법.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

과산화 단계에서 수득되는 디아실 퍼옥사이드는 상기 과산화 단계 이후 168 시간 이내에 중합 단계에서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

디아실 퍼옥사이드는 5 °C 이하의 온도에서 저장 및 조작되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

하나의 동일한 반응기를 사용하여 M 및  $H_2O_2$  공급원으로부터  $MOOH/M_2O_2$ 를 제조하고 과산화 단계를 실행시키는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

과산화 단계에서, 에틸렌계 불포화 단량체(들)의 중량을 기준으로 0.005 %w/w 내지 2 %w/w의 디아실 퍼옥사이드를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

1종 이상의 산 할라이드는 라우로일 할라이드, 이소부타노일 할라이드, 2-에틸부타노일 할라이드, 2-에틸헥사노일 할라이드, 2-클로로프로파노일 할라이드, 시클로헥산 카르보닐 할라이드, 3-메틸시클로헥산 카르보닐 할라이드 및 2,3-디할로시클로헥산 카르보닐 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택되어 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

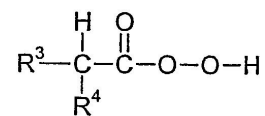
수득된 1종 이상의 디아실 퍼옥사이드는 비대칭인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서,

과산화 단계에서 하기 화학식 3의 과산을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법:

(화학식 3)



(상기 화학식 3에서,  $\text{R}^3$  및  $\text{R}^4$ 는 청구항 1에 정의된 것과 동일함)

#### 청구항 12

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
필수적으로 용매가 없는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
디아실 퍼옥사이드는 반응 온도에서 중합 반응 혼합물에 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
에폭시화 대두 오일 및 디알킬 에스테르를 포함하는 PVC용 가소제, 또는 이소도데칸을 포함하는 퍼옥사이드용 프레그머티저(phlegmatizer)로부터 선택되는 산 할라이드용 용매 1종 이상이 중합 반응의 일부로 도입되는 방법.

#### 청구항 15

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
1종 이상의 염이 중합 반응의 일부로 도입되는 방법.

#### 청구항 16

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
1종 이상의 콜로이드, 계면활성제 또는 콜로이드 및 계면활성제가 과산화 단계 이전, 도중 또는 이후에 도입되는 방법.

#### 청구항 17

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 수성 혼합물이 1 이상의 정제 단계로 정제되는 방법.

#### 청구항 18

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 수성 혼합물이 1 이상의 균질화 단계(homogenization step)로 균질화되는 방법.

#### 청구항 19

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
X가 클로라이드 또는 브로마이드인 방법.

#### 청구항 20

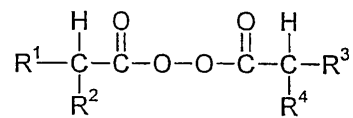
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

M이 암모늄, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 및 리튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

## 명세서

[0001] 본 발명은 하기 화학식 1의 1종 이상의 디아실 퍼옥사이드(diacyl peroxide)가 자유 라디칼(free radical)의 공급원으로서 사용되는 중합 방법(polymerization process)에 관한 것이다.

## 화학식 1



[0002]

[0003] 상기 방법은 예를 들어 WO 00/17245에 공지되어 있으며, 여기서 디이소부타노일 퍼옥사이드(diisobutanoyl peroxide)는 퍼옥사이드의 열 분해(thermal decomposition) 중에 형성되는 라디칼에 의해서 비닐 클로라이드를 중합하는데 사용된다.

[0004] 그러나, 화학식 1의 디아실 퍼옥사이드의 사용은 번거로울 수 있다. 보다 특히, 화학식 1의 퍼옥사이드는 열에 매우 불안정하여, - 5 °C 이하의 온도에서 저장 중에 현저히 분해되는 것을 보여준다. 생성물의 분석(assay)과 품질(quality)을 확실하게 하기 위해서, 통상 0 °C 이하의 온도에서 제조하고, 이의 저장 및 조작 중에는 - 20 °C의 온도를 유지한다. 그러나, 심지어 상기와 같은 낮은 온도에서도 재료 분석의 현저한 감소가 나타났다. 또한, 화학식 1의 퍼옥사이드, 특히 생성물(상기 화학식 1에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 전체 중에 20 개 미만의 탄소 원자를 함유함)을 이소도데칸(isododecane)과 같은 물과 혼화되지 않는(water-immiscible) 소수성 용매(hydrophobic solvent)를 사용하여 프레그머티즈(phlegmatize)하는 것이 필요하며, 이것은 퍼옥사이드가 안전상의 이유로 순수한 형태에서 조작될 수 없기 때문이다. 상기 용매는 잘 공지된 다양한 이유[포깅(fogging) 등을 유도할 수 있는, 완성된 중합체 물품으로부터의 삼출(exudation), 중합체의 목적하지 않는 가소화(plasticizing)]로 통상적으로 목적하지 않는, 중합 방법으로 제조된 중합체가 결국 될 것이다.

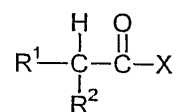
[0005] 따라서, 화학식 1의 퍼옥사이드가 목적하지 않은 냉각(refrigeration)과 필수적으로 존재하는 용매가 없어도 사용될 수 있는 방법이 필요하다. 상기 방법은 또한 디아실 퍼옥사이드와 관련된 안전상의 위험을 감소시키기 위해서 물을 사용하도록 하여, 중합 반응기에서의 공정과 조작/계량(metering) 중에 안전하게 취급할 수 있는 것이 바람직하다.

[0006] 놀랍게도, 본 발명자들은 화학식 1의 디아실 퍼옥사이드를 제조하고 사용하는 특정 방법을 사용하여 상기의 필요성을 충족시킨다는 것을 발견하였다.

[0007] 본 발명에 따른 방법은:

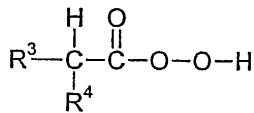
[0008] (a) i) 하기 화학식 2의 1종 이상의 산 할라이드(acid halide)는 ii) MOOH/M<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및/또는 하기 화학식 3의 1종 이상의 과산(peracid)(또는 이들의 염)과 수상(水相, aqueous phase)에서 반응하여 수성 혼합물을 제공하고, iii) 선택적으로 1종 이상의 콜로이드 및/또는 계면활성제는 과산화 단계 이전, 도중, 또는 이후에 상기 수성 혼합물과 배합하는, 화학식 1의 퍼옥사이드를 포함하는 수성 혼합물을 과산화 단계(peroxidation step)에서 제조하는 단계[상기 과산화 단계에서, 산 할라이드 또는 산 할라이드의 혼합물은 MOOH/M<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및/또는 1종 이상의 과산(또는 이들의 M 염)을 함유하는 물과 접촉됨], 및

## 화학식 2



[0009]

화학식 3



[0010]

[0011]

[0012]

[0013]

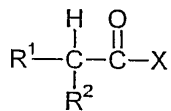
[0014]

(b) 상기 수득된 수성 혼합물은 중합 방법에 사용하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

MOOH/M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>라는 용어는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 금속 (M) 이온의 적당한 공급원으로부터 형성된 생성물을 나타내는 것으로 알려져 있다. 상기 생성물은 통상적으로 별개의 생성물 M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 아니라, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MOOH 및 M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 포함하는 균등물(equilibrium)이다.

산업적인 관점에서 보면, 화학식 1의 디아실 퍼옥사이드가 제조되는 개시 물질, 즉 하기 화학식 2의 1종 이상의 산 할라이드 및 하기 화학식 3의 1종 이상의 과산(또는 이들의 M 염)은 쉽게 이용가능하거나 또는 수득가능하여 바람직하다.

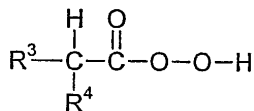
(화학식 2)



[0015]

[0016]

(화학식 3)



[0017]

본 발명의 방법은 공정 온도에서 액체인 디아실 퍼옥사이드에 매우 적당한 방법이며, 이는 상기 디아실 퍼옥사이드는 공정 온도에서 고체인 디아실 퍼옥사이드 보다 더 낮은 가수분해 및 열 안정성을 가지기 때문이다.

[0019]

바람직한 실시형태에서, 화학식 1의 디아실 퍼옥사이드를 포함하는 수성 혼합물은 과산화 단계 이후에 168 시간 이내, 보다 바람직하게는 102 시간 이내, 보다 더 바람직하게는 48 시간 이내, 보다 더 바람직하게는 24 시간 이내, 보다 더 바람직하게는 12 시간 이내, 보다 더 바람직하게는 2 시간 이내에 중합 방법에 사용된다. 가장 바람직한 실시형태에서, 과산화 단계가 진행되는 반응기는 중합 방법이 진행되는 반응기에 탱크를 파이핑(piping) 및 선택적으로 추가의 홀딩(holding) 또는 프로세싱(processing)에 의해서 직접 연결되어 있다.

[0020]

또 다른 바람직한 실시형태에서, 디아실 퍼옥사이드는 5 °C 이하의 온도에서 본 발명에서 저장 및 조작되며, 이것은 디아실 퍼옥사이드의 가수분해 및 열 안전성에 따라서, 본 발명에 따른 방법에서 - 5 °C 이하, 바람직하게는 0 °C 또는 보다 바람직하게는 5 °C 이하의 온도에서 디아실 퍼옥사이드를 저장 및 조작하는 것이 허용가능할 수 있는 것으로 관찰되었기 때문이다.

[0021]

본 발명의 방법에서, 임의의 주어진 시간에서 화학식 2의 산 할라이드 및 물이 배합되는 것을 차단하는 것이 필요하며, 그렇지 않으면 산 할라이드가 가수분해되어, 결과적으로 낮은 수득율의 퍼옥사이드가 생성되고, 수성 혼합물의 오염을 야기하기 때문이다. 또한, 단지 물 및 산 할라이드의 혼합물은 매우 부식성인 것으로 발견되어 매우 고가의 공정 장비를 사용하는 것이 요구된다. 따라서, 본 방법에서 산 할라이드가 MOOH/M<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및/또는 1종 이상의 과산을 함유하는 물과 접촉한다고 제시되면, 이것은 물과 단지 산 할라이드가 1 분 이하, 바람직하게는 20 초 이하, 보다 바람직하게는 10 초 이하, 보다 더 바람직하게는 5 초 이하, 가장 바람직하게는 1 초 이하의 기간 동안 접촉하는 것을 의미한다. 따라서, 디아실 퍼옥사이드를 제조하기 위한 유일한 실행가능한 방법은: i) 먼저 물, MOOH/M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 채우고(또는, 선택적으로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 M의 공급원으로부터 MOOH/M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 제조하는 것), 상기에 산 할라이드를 첨가하는 방법, ii) 먼저 물과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 채우고, M의 공급원 및 산 할라이드 둘 다를 첨가하는 방법, iii) 먼저 물을 채우고, MOOH/M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(선택적으로는 M의 공급원과 함께 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 및 산 할라이드 둘 다를 첨가하는 방법, 및 iv) 먼저 물 및 M의 공급원을 채우고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 산 할라이드 둘 다를 첨가하는 방법



있다. 본 방법에 과산을 사용한다면, 동일한 실행가능한 방법이 유용하다( $H_2O_2$ 을 과산으로 치환, 및  $MOOH/M_2O_2$ 을 과산의 M 염으로 치환함). 과옥사이드의 수득율을 최적화시키기 위해서는 상기 4개의 실행가능한 방법 중 1개를 사용하는 것이 바람직하다.

[0022] US 3,923,766에서 소위 "제자리(in-situ)" 방법은 무수물과 과산으로부터 제조된 화학식 1의 디아실 과옥사이드가 사용되는 방법을 개시하고 있는 것이 알려져 있다. 상기 "제자리(in-situ)" 방법은 본 발명에 따른 방법은 아니지만, 단량체의 존재하에 중합 반응기에서 디아실 과옥사이드가 제조되는 것을 특징으로 한다. 상기 "제자리(in-situ)" 방법은 작업의 유연한 모드를 허용하지 않기 때문에 바람직하지 않다. 보다 특히, 대부분의 과옥사이드는 공정의 거의 초기에 형성되므로 일정 중합 속도를 방해하여, 결과적으로 일정하지 않은 열 방출을 야기한다. 상기 열 방출의 변동은 바람직하지 않으며, 이것은 중합 반응기가 냉각이 최대의 속도로 일어나는 조건하에서 보다 비용 면에서 효율적으로 작동되기 때문이다. 상기 문제점을 극복하기 위해서, US 3,923,766에서는 제2(종래)의 보다 안정한 개시제를 사용하는 것을 제안하였다. 그러나, 상기의 보다 안정한 개시제는 부분적으로 최종 중합체를 제조할 것이며, 이것은 중합체의 안정성의 이유(잔류 개시제는 성형 작업과 같은 열 처리 중에 수지의 너무 이른 분해를 유도할 것임)로 바람직하지 않다.

[0023] 삭제

[0024] US 3,936,506에서는 화학식 1의 비대칭  $\alpha$ -할로젠 치환된 디아실 과옥사이드(상기 화학식 1에서,  $R^2$ 은 클로라이드 또는 브로마이드이며,  $R^4$ 는 수소이고, 및 각각의  $R^1$  및  $R^3$ 은 약 10 개 내지 약 16 개의 탄소 원자를 가지는 장쇄 알킬 라디칼임)를 제조하는 방법을 개시하고 있다. US 3,936,506의 상기  $\alpha$ -할로젠 치환된 디아실 과옥사이드는 본 발명에서는 흥미로운 것이 아니며, 이것은 상기 디아실 과옥사이드가 제조될 수 있는 개시 물질이 쉽게 이용가능하거나 또는 수득가능하지 않기 때문인 것으로 알려져 있다. 산업적인 관점에서 보면, 상기는 바람직하지 않은 경우이다.

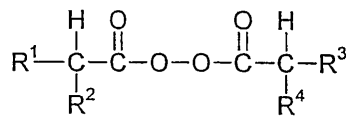
[0025] 또한 WO 01/32613에서는 과옥시디카르보네이트가 제자리가 아닌 곳(ex-situ)에서 제조되는 방법을 개시하고 있는 것으로 알려져 있다. 그러나, 더 넓은 범위의 과옥사이드를 제조하는 대안적인 방법을 제안하는 것이 요구된다. 보다 특히, WO 01/32613의 과옥시디카르보네이트는 모두 약 64 °C의 온도에서 1 시간의 반감기(half-life)를 가진다. 상기는 중합 온도를 선택하는 경우 오히려 자유가 제한되는 것을 의미한다. 또한, 과옥시디카르보네이트를 제조하는데 사용되는 클로로포르메이트는 본 발명의 디아실 과옥사이드를 제조하는데 사용되는 산 할라이드 보다 더 가수분해적으로 안정하다. 더 낮은 온도(약 50 °C라고 함)에서, 과옥시디카르보네이트는 효과적인 중합 시간을 제공하기 위해 충분히 신속하게 분해되지 않을 것이며, 최종 중합체 내의 허용할 수 없는 높은 잔류 과옥사이드 함량을 유도하여 형성된 중합체의 열 안정성에 악영향을 준다. 더 높은 중합 온도(약 60 °C라고 함)에서, 과옥시디카르보네이트는 너무 신속하게 분해되어 비효율적인 사용을 유도하고, 중합의 마지막을 향해서 중합 속도가 너무 느리게 진행될 것이다. 놀랍게도, 이것은 추가의 변형 후에, WO 01/32613의 개념이 화학식 1의 디아실 과옥사이드로 확장될 수 있는 것이 발견되었다. 필요한 변형은 다시 말하면 산 할라이드가 클로로포르메이트에 대해서 치환되는 것이 아니라, 단지 무기 과옥사이드 또는 과산(염)이 수상에 존재하는 경우에 물과 접촉하도록 하는 것을 확실하게 한다.

### 발명의 상세한 설명

[0026] 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 디아실 과옥사이드와 관련한 중합 방법에 관한 것이다:

[0027] (a) 하기 화학식 2의 1종 이상의 산 할라이드를 i)  $MOOH/M_2O_2$ (여기서, M은 1종 이상의 과옥사이드를 분해시키지 않으면서  $H_2O_2$ 와 반응하여  $MOOH/M_2O_2$ 를 형성하는 임의의 금속 또는 암모늄-함유 작용기이며, M은 암모늄, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 및 리튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직함) 및/또는 ii) 하기 화학식 3의 1종 이상의 과산, 또는 바람직하게 이의 M 염을 수상(水相)에서 반응시킴으로써, 하기 화학식 1의 디아실 과옥사이드를 포함하는 수성 혼합물을 제조하는 단계[여기서, 산 할라이드 또는 산 할라이드의 혼합물은  $MOOH/M_2O_2$  및/또는 1개 이상의 과산 또는 과산 염(바람직하게는,  $M_2O_2$  또는 과산의 M 염)을 함유하는 물과 접촉됨](과산화 단계);

[0028] (화학식 1)



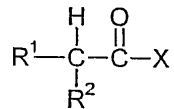
[0029]

[0030] [상기 화학식 1에서,

[0031]  $\text{R}^1\text{-R}^4$ 는 독립적으로 수소, 할로젠, 및 선택적으로 1개 이상의 할로젠 원자로 치환된, 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 또는 불포화 알킬기, 알카릴기 및 아랄킬기(단,  $\text{R}^1$  및/또는  $\text{R}^2$ 가 수소이면,  $\text{R}^3$  및/또는  $\text{R}^4$ 는 수소가 아니고, 반대로  $\text{R}^3$  및/또는  $\text{R}^4$ 가 수소이면,  $\text{R}^1$  및/또는  $\text{R}^2$ 는 수소가 아님)로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0032]  $\text{R}^1\text{-C-R}^2$  및/또는  $\text{R}^3\text{-C-R}^4$ 는 포화되거나 또는 불포화될 수 있고, 1개 이상의 독립적으로 선택된  $\text{R}^1$ 기로 치환될 수 있는 고리 구조의 일부일 수 있거나, 또는  $\text{R}^1\text{-C(R}^2\text{)H}$ 와  $\text{R}^3\text{-C(R}^4\text{)H}$  중 하나는 선택적으로 치환된 방향족 고리 구조를 나타냄]

[0033] (화학식 2)

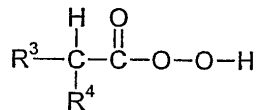


[0034]

[0035] (상기 화학식 2에서,

[0036] X는 할라이드, 바람직하게는 클로라이드 또는 브로마이드, 가장 바람직하게는 클로라이드임)

[0037] (화학식 3)



[0038]

[0039] (b) 선택적으로, 산 할라이드용의 1종 이상의 용매를 도입시키는 단계,

[0040] (c) 선택적으로, 1종 이상의 염을 도입시키는 단계,

[0041] (d) 선택적으로, 과산화 단계 이전, 도중 또는 이후에 1종 이상의 콜로이드 및/또는 계면활성제를 도입시키는 단계,

[0042] (e) 선택적으로, 1 이상의 정제 단계로 수성 혼합물을 정제하는 단계,

[0043] (f) 선택적으로, 1 이상의 균질화 단계(homogenization step)로 수성 혼합물을 균질화시키는 단계,

[0044] (g) 단계 (a) 내지 단계 (f) 중 어느 한 단계로부터 유래한 생성물로서 화학식 1의 디아실 퍼옥사이드를 포함하는 생성물을 중합 반응기로 이송하는 단계, 및

[0045] - 상기 디아실 퍼옥사이드를 열분해하여, 유기 자유 라디칼을 생성시키고, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 존재하에 상기 중합 반응기 내에서 상기 단량체를 중합하는 단계.

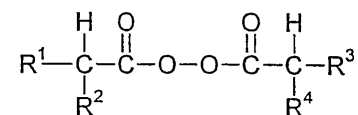
[0046] 바람직한 실시형태에서, 상기 디아실 퍼옥사이드를 포함하는 수성 혼합물은 상기 과산화 단계 이후에 168 시간 이내, 보다 더 바람직하게는 102 시간 이내, 보다 더 바람직하게는 48 시간 이내, 보다 더 바람직하게는 24 시간 이내, 보다 바람직하게는 12 시간 이내, 보다 더 바람직하게는 2 시간 이내에 상기 중합 방법에 사용된다. 가장 바람직한 실시형태에서, 과산화 단계가 실행되는 반응기는 중합 방법이 실행되는 반응기에 탱크를 파이핑에 의해서 및 선택적으로 추가의 홀딩 탱크 또는 프로세싱 탱크에 의해 직접 연결된다. 디아실 퍼옥사이드-함유 혼합물은 중합 단계 중에 필요로 하는 경우 바로 직전에 제조하는 것이 바람직하다. 임의의 기간 동안 분산물(dispersion)이 저장되어야 하고, 그 다음에 안전상의 관점에서 상 분리(phase separation)를 방지하기 위해서 분산물의 거동으로 유지시키는 것이 바람직하다. 임의의 종래 교반(agitation)으로 블레이드(blade)가 구비

된 샤프트(shaft), 분산물을 통해 비활성 가스를 거품이 나게하는 시스템, 및/또는 재순환 펌프(recirculation pump)와 같은 것이 사용될 수 있다. 상기 방법에 1종 이상의 선택적인 콜로이드 및/또는 계면활성제가 사용된다면, 디아실 퍼옥사이드-함유 혼합물은 통상 상 분리가 덜 일어나게 하고, 안전 한계(safety margin)를 증가시킨다.

[0047] 또 다른 바람직한 실시형태에서, 디아실 퍼옥사이드는 본 발명의 방법에서 5 °C 이하의 온도에서 조작 및 저장되며, 이것은 퍼옥사이드의 가수분해 및 열 안정성에 따라서 - 5 °C 이하, 바람직하게는 0 °C 이하 또는 보다 바람직하게는 5 °C 이하의 온도에서 본 발명에 따르는 방법에서 퍼옥사이드를 조작 및 저장할 수 있는 것이 관찰되었기 때문이다.

[0048] 추가의 바람직한 실시형태에서, 방법은 하기 화학식 1의 디아실 퍼옥사이드와 관련이 있다:

[0049] (화학식 1)



[0050]

[0051] [상기 화학식 1에서,

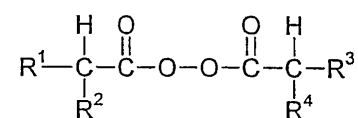
[0052]  $\text{R}^1 - \text{R}^4$ 는 독립적으로 수소, 할로젠, 및 선택적으로 1개 이상의 할로젠 원자로 치환된, 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 또는 불포화 알킬기, 알카릴기 및 아랄킬기(단,  $\text{R}^1$  및/또는  $\text{R}^2$ 가 수소이면,  $\text{R}^3$  및/또는  $\text{R}^4$ 는 수소가 아니고, 반대로  $\text{R}^3$  및/또는  $\text{R}^4$ 가 수소이면,  $\text{R}^1$  및/또는  $\text{R}^2$ 는 수소가 아님)로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0053]  $\text{R}^1 - \text{C} - \text{R}^2$  및/또는  $\text{R}^3 - \text{C} - \text{R}^4$ 는 포화되거나 또는 불포화될 수 있고, 1개 이상의 독립적으로 선택된  $\text{R}^1$ 기로 치환될 수 있는 고리 구조의 일부일 수 있거나, 또는  $\text{R}^1 - \text{C}(\text{R}^2)\text{H}$ 와  $\text{R}^3 - \text{C}(\text{R}^4)\text{H}$  중 하나는 선택적으로 치환된 방향족 고리 구조를 나타내고,

[0054] 상기 화학식 1에서,  $\text{R}^2$ 가 할로젠이고,  $\text{R}^4$ 는 수소이며,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^3$ 는 둘 다 약 10 개 내지 약 16 개의 탄소 원자를 갖는 장쇄 알킬기인 디아실 퍼옥사이드는 제외됨]

[0055] 또 다른 바람직한 실시형태에서, 방법은 하기 화학식 1의 디아실 퍼옥사이드와 관련이 있다:

[0056] (화학식 1)



[0057]

[0058] [상기 화학식 1에서,

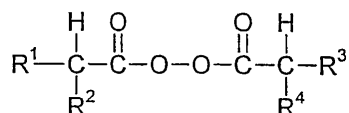
[0059]  $\text{R}^1 - \text{R}^4$ 는 독립적으로 수소, 할로젠, 및 선택적으로 1개 이상의 할로젠 원자로 치환된, 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 또는 불포화 알킬기, 알카릴기 및 아랄킬기(단,  $\text{R}^1$  및/또는  $\text{R}^2$ 가 수소이면,  $\text{R}^3$  및/또는  $\text{R}^4$ 는 수소가 아니고, 반대로  $\text{R}^3$  및/또는  $\text{R}^4$ 가 수소이면,  $\text{R}^1$  및/또는  $\text{R}^2$ 는 수소가 아님)로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0060]  $\text{R}^1 - \text{C} - \text{R}^2$  및/또는  $\text{R}^3 - \text{C} - \text{R}^4$ 는 포화되거나 또는 불포화될 수 있고, 1개 이상의 독립적으로 선택된  $\text{R}^1$ 기로 치환될 수 있는 고리 구조의 일부일 수 있거나, 또는  $\text{R}^1 - \text{C}(\text{R}^2)\text{H}$ 와  $\text{R}^3 - \text{C}(\text{R}^4)\text{H}$  중 하나는 선택적으로 치환된 방향족 고리 구조를 나타내고,

[0061] 상기 화학식 1에서,  $\text{R}^2$ 가 할로젠이고,  $\text{R}^4$ 가 수소이며,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^3$ 는 둘 다 알킬기라면, 상기 각각의 알킬기는 약 6 개 이하의 탄소 원자를 가짐]

[0062] 또 다른 바람직한 실시형태에서, 방법은 하기 화학식 1의 디아실 퍼옥사이드와 관련이 있다:

[0063] (화학식 1)



[0064]

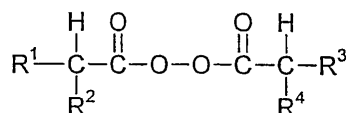
[0065] [상기 화학식 1에서,

[0066]  $\text{R}^1 - \text{R}^4$ 는 독립적으로 수소, 및 선택적으로 1개 이상의 할로젠 원자로 치환된, 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 또는 불포화 알킬기, 알카릴기 및 아랄킬기(단,  $\text{R}^1$  및/또는  $\text{R}^2$ 가 수소이면,  $\text{R}^3$  및/또는  $\text{R}^4$ 는 수소가 아니고, 반대로  $\text{R}^3$  및/또는  $\text{R}^4$ 가 수소이면,  $\text{R}^1$  및/또는  $\text{R}^2$ 는 수소가 아님)로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0067]  $\text{R}^1 - \text{C} - \text{R}^2$  및/또는  $\text{R}^3 - \text{C} - \text{R}^4$ 는 포화되거나 또는 불포화될 수 있고, 1개 이상의 독립적으로 선택된  $\text{R}^1$ 기로 치환될 수 있는 고리 구조의 일부일 수 있거나, 또는  $\text{R}^1 - \text{C}(\text{R}^2)\text{H}$ 와  $\text{R}^3 - \text{C}(\text{R}^4)\text{H}$  중 하나는 선택적으로 치환된 방향족 고리 구조를 나타냄]

[0068] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시형태에서, 중합 반응기로 이송되는 경우에, 디아실 퍼옥사이드가 하기 화학식 1로 나타내는, 화학식 1의 디아실 퍼옥사이드는 수상에서 항상 이전의 단계로부터 이송된다:

[0069] (화학식 1)



[0070]

[0071] [상기 화학식 1에서,

\* $\text{R}^1 - \text{R}^4$ 는 독립적으로 수소, 할로젠, 및 선택적으로 1개 이상의 할로젠 원자로 치환된, 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 또는 불포화 알킬기, 알카릴기 및 아랄킬기(단,  $\text{R}^1$  및/또는  $\text{R}^2$ 가 수소이면,  $\text{R}^3$  및/또는  $\text{R}^4$ 는 수소가 아니고, 반대로  $\text{R}^3$  및/또는  $\text{R}^4$ 가 수소이면,  $\text{R}^1$  및/또는  $\text{R}^2$ 는 수소가 아님)로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0072] 삭제

[0073]  $\text{R}^1 - \text{C} - \text{R}^2$  및/또는  $\text{R}^3 - \text{C} - \text{R}^4$ 는 포화되거나 또는 불포화될 수 있고, 1개 이상의 독립적으로 선택된  $\text{R}^1$ 기로 치환될 수 있는 고리 구조의 일부일 수 있거나, 또는  $\text{R}^1 - \text{C}(\text{R}^2)\text{H}$ 와  $\text{R}^3 - \text{C}(\text{R}^4)\text{H}$  중 하나는 선택적으로 치환된 방향족 고리 구조를 나타냄]

[0074] 또 다른 바람직한 실시형태에서, 단지 한개의 반응기가 디아실 퍼옥사이드를 제조하는데 사용된다. 가장 바람직하게, 단지 한개의 반응기가 사용되어 M의 공급원 및  $\text{H}_2\text{O}_2$  둘 다와 반응시키고, 과산화 단계를 실행하여 디아실 퍼옥사이드가 제조된다.

[0075] 본 발명에 따른 중합 단계 중에 자유 라디칼의 공급원으로서 사용되는 디아실 퍼옥사이드(개시제로서 작용함)의 양은 중합 방법에 종래에 사용되는 범위 내에 있다. 통상, 중합될 에틸렌계 불포화 단량체(들)의 중량을 기준으로 개시제의 0.005 %w/w(중량%) 내지 2 %w/w, 바람직하게는 0.01 %w/w 내지 1 %w/w, 보다 바람직하게는 0.01 %w/w 내지 0.5 %w/w가 사용된다. 본 발명의 디아실 퍼옥사이드 개시제는 다른 개시제와 배합하여 사용될 수 있다는 것이 알려져 있다.

[0076] 바람직하게, 화학식 2의 산 할라이드는  $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$  카르복실산으로부터 유도되며, 바람직하게는 이소부타노산, 2-메틸부타노산, 2-메틸펜타노산, 2-메틸헥사노산, 2-메틸헵타노산, 옥타노산, 2-메틸옥타노산, 데카노산, 2-메틸데카노산, 테트라데카노산, 헥사데카노산, 옥타데카노산, 라우르산, 2-에틸부타노산, 2-에틸펜타노산, 2-에틸헥사

노산, 2-에틸헵타노산, 2-에틸노나노산, 2-프로필카프릴산, 2-프로필헵타노산, 2-프로필헥사노산, 2-프로필옥타노산, 2-프로필펜타노산, 2-프로필-4-펜타노산, 2-부틸카프로산, 2-부틸헵타노산, 2-부틸옥타노산, (치환된) 시클로헥산 카르복실산, 클로로아세트산, 2-클로로프로피온산, 2-클로로부타노산, 2-클로로헥사노산, 디클로로아세트산, 프로파노일- $C_{16}$  산 및 방향족 산, 예컨대 벤조산, 2-클로로벤조산, 3-클로로벤조산, 2-메틸벤조산, 3-메틸벤조산, 4-메틸벤조산, 나프토산 및 톨루산으로부터 유도된다. 보다 바람직하게는, 1종 이상의 산 할라이드는 이소부타노일 할라이드, 2-에틸부타노일 할라이드, 2-에틸헥사노일 할라이드, 2-클로로프로파노일 할라이드, 디클로로아세트산 할라이드, 라우로일 할라이드, 시클로헥산 카르보닐 할라이드, 3-메틸시클로헥산 카르보닐 할라이드, 2,3 디할로시클로헥산 카르보닐 할라이드, 벤조일 할라이드, 2-메틸벤조일 할라이드 및 2-클로로벤조일 할라이드로부터 선택된다. 목적한다면, 또한 2개 이상의 산기를 갖는 폴리카르복실산의 산 할라이드는 예컨대 (시클로)헥실 디카르복실산, 프탈산 (임의의 이성질체), 말레산, 푸마르산, 1,2,4-부탄트리카르복실산, (올리고머) 폴리아크릴산 및 말레산 무수물 유도성 산기를 갖는 공중합체를 사용할 수 있다. 적당하게, 임의의 상기 산 할라이드의 혼합물이 사용되어 당업에 공지되어 있는 바와 같이, 통상적으로 화학식 1의 3종 이상의 디아실 퍼옥사이드의 혼합물이 생성된다.

[0077] 화학식 2의 산 할라이드와 화학식 3의 과산, 또는 상기 과산의 염과 반응한다면(상기 화학식에서  $R^3$  및  $R^4$ 는 수소가 아님), 화학식 2의 산 할라이드가 사용될 수 있다(상기 화학식에서  $R^1$  및/또는  $R^2$ 은 수소임). 상기 산 할라이드의 예는 클로로아세트산 할라이드, 클로로프로피온산 할라이드 (모두 이성질체), 아세틸 클로라이드, 프로피오닐 클로라이드, 부타노일 클로라이드, 펜타노일 또는 발레로일 클로라이드, 데카노일 클로라이드, 라우로일 클로라이드, 말로닐 클로라이드, 숙시노일 클로라이드, 글루타로일 클로라이드, 아디포일 클로라이드, 아젤로일 클로라이드, 세바코일 클로라이드를 포함한다. 제조된 디아실 퍼옥사이드는 디이소부타노일 퍼옥사이드가 가장 바람직하다.

[0078]  $M_2O_2$ 는 과산화수소와 NaOH, KOH,  $K_2CO_3$  및/또는  $Na_2CO_3$ 를 배합시킴으로써 제조되는 것이 바람직하다.  $M_2O_2$ 는 개별적으로 또는 본 발명의 방법의 반응 단계에서 제조될 수 있다.

[0079] 사용되는 임의의 과산은 종래의 방법으로 제조될 수 있다.  $C_2-C_{20}$  과산이 사용되는 것이 바람직하다. 과산이 산 할라이드와 반응하는 경우에, 통상적으로 비대칭 디아실 퍼옥사이드가 수득되며, 상기는  $R^1$  및  $R^2$ 은  $R^3$  및  $R^4$ 과 동일하지 않다는 것을 의미하고, 반면에 2개의 다른 산 할라이드의 혼합물이  $MOOH/M_2O_2$ 와 반응하면, 2개의 대칭 및 1개의 비대칭 디아실 퍼옥사이드의 통계학적 혼합물이 수득된다. 과산을 사용하면 중합 속도가 더 잘 제어되며, 전용의 반감기 시간을 갖는 단지 1종의 생성물이 형성되기 때문이다. 또한, 비대칭 디아실 퍼옥사이드는  $R^3$  또는  $R^4$ 이 수소가길 목적한다면, 산 할라이드의 혼합물을 사용하면 2개의  $\alpha$ -탄소(디아실 퍼옥사이드 작용과 관련됨)에 분지쇄화를 나타내지 않는 디아실 퍼옥사이드가 부분적으로 형성된다는 것이 알려져 있다. 상기  $\alpha$ -탄소 비분지쇄형 디아실 퍼옥사이드는 꽤 안정하며, 이들의 일부는 최종 중합체가 되며, 통상적으로 중합체의 목적하는 열 안정성 보다 더 낮게 될 것이다. 따라서,  $R^3$  및/또는  $R^4$ 가 수소가길 목적한다면, 과산을 사용하는 것이 바람직하다. 과산은 퍼아세트산, 퍼프로피온산, 퍼이소부타노산, 퍼헥사노산, 퍼벤조산, 3-클로로퍼벤조산 및 퍼라우르산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 보다 바람직하며, 퍼프로피온산 및 퍼라우르산을 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[0080] 바람직하게, 본 발명은 필수적으로 용매가 없이 실행되며, 상기 용매는 최종 중합체에서 바람직하지 않기 때문이다. 본 명세서의 목적에 있어서, 본질적으로 용매가 없다(essentially solvent-free)는 것은 디아실 퍼옥사이드 중량을 기준으로 20 %w/w 미만의 용매가 존재하는 것을 의미한다. 디아실 퍼옥사이드의 모든 중량을 기준으로, 10 %w/w 미만, 보다 바람직하게는 5 %w/w 미만, 가장 바람직하게는 2 %w/w 미만의 용매가 존재하는 것이 바람직하다. 그러나, PVC용 종래의 가소제 또는 퍼옥사이드용 프레그머티저(phlegmatizer)와 같은 특정의 용매의 사용이 중합 단계 중에 수득되는 중합체에 허용가능하다면, 상기 용매를 사용하는 것이 유리할 수 있다. 종래의 가소제는 에폭시화 대두 오일, 디알킬 에스테르, 예컨대 2개 이상의 카르복실산기를 갖는 지방족 카르복실산의 알킬 에스테르를 포함하며, 프탈레이트 에스테르는 덜 바람직하다. 종래의 프레그머티저는 이소도데칸과 같은 탄화수소를 포함한다.

[0081] 본 발명의 방법의 과산화 단계는 반응 혼합물에 염이 첨가되지 않고 실행되는 것이 바람직하다. 그러나, 목적한다면, 예를 들어 디아실 퍼옥사이드의 수득율을 증가시키기 위해서 염이 첨가될 수도 있다. 사용한다면, 상기 염은 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 상기는  $H_2O_2$ , 과산, 또는 이의



염과 반응하지 않는 강산의 염인 것이 바람직하다. 상기 염은 NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 NH<sub>4</sub>Cl로부터 선택되는 것이 보다 바람직하다.

[0082] 사용된다면, 콜로이드는 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 알킬 셀룰로스, 히드록시알킬 알킬 셀룰로스, 젤라틴, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트 및 폴리아크릴산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 유리하다. 상기 분산제는 비이온 화합물이 바람직하다. 상기 1종 이상의 가수분해된 폴리비닐 아세테이트(PVA)의 혼합물이 가장 바람직하다. PVA의 가수분해 정도는 50 % 내지 95 % 이하, 바람직하게는 90 % 이하의 범위가 적당하다. 바람직하게, 가수분해 정도는 55 % 이상, 보다 바람직하게는 60 % 이상이 되면, PVA는 디아실 퍼옥사이드-함유 혼합물 내에서 용해된다. PVA의 용해성을 증가시키기 위해서, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콜, 바람직하게는 메탄올, 에탄올 및/또는 이소프로판올을 첨가하는 것이 유리할 수 있다.

[0083] 종래의 모든 계면활성제가 사용될 수 있다. 그러나, 중합 반응의 분산을 방해하지 않고, 최종 중합체의 특성에 불리한 영향이 미치지 않도록 하기 위해서, 계면활성제는 (생분해성) 양이온 화합물, 예컨대 바람직한 4차 암모늄 화합물, 또는 비이온성 계면활성제인 것이 바람직하다. 바람직한 종래의 비이온성 계면활성제는 알코실화(지방) 알콜 및 알코실화 당을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

[0084] 과산화 단계로부터 생성되는 수성 혼합물은 "현상대로(as is)" 중합 반응기로 이송될 수 있다. 그러나, 디아실 퍼옥사이드 조작의 안전성을 강화시키기 위해서, 1개 이상의 계면활성제 및/또는 콜로이드를 첨가하여, 수성 혼합물 내의 디아실 퍼옥사이드의 물리적으로 안정한 분산물, 또는 디아실 퍼옥사이드 내의 수상의 분산물을 수득하는 것이 바람직하다. 필요하다면, 분산 상(dispersed phase)의 크기(작은 방울 또는 입자 크기)는 선택적으로 추가의 균질화 단계에서 감소시킬 수 있다. 그러나, 상기 단계는 수득된 분산물이 안전하지 않는 경우에만 단지 필수 단계이다. 상기 디아실 퍼옥사이드가 분해되는 온도 이하에서 분산물 100 g 시료를 가열시킴으로써 탐지하는 것이 적당하다. 특정 상의 분리가 관찰된다면, 적어도 안전한 상의 안전 특성이 결정된다. 그러나, 예를 들어 중합 반응기 내에서 단량체(들)상에 디아실 퍼옥사이드의 분포를 향상시키기 위해서[예를 들어, 현탁 중합 방법에 의해서 제조되는 PVC 내의 피쉬-아이 수준(fish-eye level)을 감소시키기 위해서] 매우 미세한 분산상을 수득하는 것이 또한 바람직할 것이다. (10 μm 미만, 바람직하게는 5 μm 미만, 가장 바람직하게는 2 μm 미만으로 존재하는 분산상의 부피에 의한 평균 크기를 갖는) 상기 미세 분산물이 중요하다면, 또한 초 균질화 단계(extra homogenization step)를 도입하는 것이 유리할 수 있다. 상기 균질화 단계는 임의의 적당한 (고) 전단 믹서(shear mixer), 예컨대 로터/스테이터 균질기(rotor/stator homogenizer), 콜로이드 밀, 초음파 장치 등을 사용하여 실행시킬 수 있다.

[0085] 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 디아실 퍼옥사이드는 중합 반응기와 직접 연결된 공급 라인, 예컨대 파이프에서 제조된다. 그 다음에 과산화 단계용의 목적하는 (원) 재료는 적당한 지점에서 파이프로 공급된다. 선택적으로, 그 다음에 인라인 믹서(in-line mixer)를 사용하여 중합 단계에 사용하기 전에 과산화 단계에서 수득되는 생성물을 균질화한다. 목적한다면, 과산화 단계의 생성물의 일부는 디아실 퍼옥사이드의 수율을 증가시키기 위해서 상기 작업(set-up)으로 재순환될 것이다. 목적한다면, 상기 라인은 과산화 단계 이후에 물로 씻어 내릴 수 있다. 그러나, 또 다른 중합 반응기로 전환시켜, 과산화 반응을 필수적으로 연속 작동시킬 수도 있다.

[0086] 과산화 단계에서 수득된 생성물은 통상 부산물 및 잔류 원료를 함유한다. 특히 디아실 퍼옥사이드를 MOOH/M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하여 제조하는 경우에, 상당한 양의 염(MX)이 형성된다. 상기 부산물은 중합 반응에서 방해물이 되어서는 않는다. 그러나, 염은 안전상의 관점에서, 디아실 퍼옥사이드의 유화액의 안정성에 불리한 영향을 주며, 또한 최종 중합체의 전기 특성에 불리한 영향을 줄 수 있다는 것이 공지되어 있다. 따라서, 정제 단계를 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 안전성 연구에 따르면, 임의의 계면활성제 및/또는 콜로이드를 사용하지 않고도 과산화 단계를 실행할 수 있고, 그 다음에 수 층(의 일부)을 분리 및 폐기시키고, 이후에 디아실 퍼옥사이드가 풍부한 유기 층을 목적한다면 적합한 매질 및/또는 용매를 사용하여 분산시키거나 및/또는 회석시킨다. 수성 디아실 퍼옥사이드 분산물이 수득된다면, 종래의 계면활성제 및/또는 콜로이드를 분산 단계에서 사용할 수 있다. 대안적으로, 염(의 일부)은 (역) 삼투[(reverse) osmosis], 나노여과(nanofiltration), 이온 교환(ion-exchange), 침전(precipitation) 등과 같은 종래 기술을 이용하여 제거할 수 있다. 덜 바람직한 방법은 디아실 퍼옥사이드용의 종래 용매를 첨가하여 혼합물로부터 디아실 퍼옥사이드를 추출하는 단계를 포함하는 것이다.

[0087] 본 발명에 따른 방법은 (메트)아크릴산 (에스테르), 스티렌, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴 및 비닐 클로라이드 단량체(VCM) 등을 포함하는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합시키기에 매우 적당하다. 본 발명에 따른 방법은 모든 단량체(들)의 중량을 기준으로, 50 %w/w 이상의 VCM을 포함하는 단량체 혼합물의 중합과

관련이 있는 것이 바람직하다. 상기 바람직한 방법에서, 사용하기에 바람직한 공단량체(comonomer)는 종래 타입의 공단량체이며, 비닐리덴 클로라이드, 비닐 아세테이트, 에틸렌, 프로필렌, 아크릴로니트릴, 스티렌 및 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 중합된 단량체(들)의 80 %w/w 이상은 VCM으로 이루어지는 것이 보다 바람직하며, 반면에 가장 바람직한 방법에서 단량체는 VCM이 필수 구성 성분이다. 당분야에 공지되어 있는 것과 같이, 상기 방법의 중합 온도는 최종 중합체의 분자량을 결정하는 주요 요인이다.

[0088] 중합 방법은 반응 혼합물이 주로 단량체(들)인 질량 방법(mass process), 또는 반응 혼합물이 통상적으로 물 내에 단량체(들)의 현탁액인 현탁 방법(suspension process), 또는 단량체(들)가 통상적으로 물 내에 유화되어 있는 유화 방법(emulsion process) 또는 미세-유화 방법(micro-emulsion process)으로서 실행될 수 있다. 상기 방법에서는 통상의 첨가제가 사용되어야 할 것이다. 예를 들어, 단량체(들)가 물 내에 현탁액의 형태로 존재한다면, 계면활성제(들), 보호 콜로이드(들)(protective colloid), 방오제(들)(anti-fouling agent) 및 pH-완충제(들) 등과 같은 통상의 첨가제가 존재할 것이다. 상기에서 언급한 각각의 방법은 목적하는 중합체의 타입에 따라서 바람직할 수 있다. 본 발명에 따른 방법은 특히 질량 방법 및 현탁 방법에 적당하다. VCM으로부터 PVC를 생성하는 수성 현탁 방법에서, 중합은 약 0 °C 내지 100 °C의 범위 내의 온도에서 일반적으로 실행된다. 그러나, 본 발명의 방법에 있어서는 약 40 °C 내지 약 70 °C의 중합 온도를 사용하는 것이 바람직하며, 상기는 VCM이 효과적으로 중합되는 온도이기 때문이다. 중합 반응 시간은 약 1 시간 내지 약 15 시간으로 다양할 것이며, 2 시간 내지 6 시간이 바람직하다. VCM에 더하여 수성 현탁 VCM 중합 방법은 통상적으로 물, 분산제(dispersant), 자유 라디칼 개시제(free radical initiator) 및 선택적으로 추가의 성분들, 예컨대 완충제, 쇼트 스탑제(short stop agent) 및 예비 안정제(pre-stabilizer) 등을 함유한다.

[0089] 중합 이후에, 수득된 (공)중합체(또는 수지)는 당분야에서 통상적으로 사용될 것이다. 본 발명에 따른 현탁 중합에 의해서 수득된 중합체는 예를 들어 통상의 건조 단계 및 스크리닝 단계를 실행시킬 것이다. 수득된 수지는 60 °C에서 1 시간 동안 건조 및 스크리닝 직후에 50 ppm 미만의 잔류 디아실 퍼옥사이드, 보다 바람직하게는 40 ppm 미만, 및 가장 바람직하게는 25 ppm 미만의 디아실 퍼옥사이드를 함유하는 것을 특징으로 하는 것이 바람직하다. 상기 수지는 ISO 182-2(1990E)에 따른 메트라스타트(상표명, Metrastat) PSD260 시험 오븐으로 측정하여, 탁월한 열 안정성을 나타내는 것이 확인되었다. 개선된 열 안정성은 예를 들어 성형 물품(shaped article)을 형성하기 위해서 수지에 용융-공정 단계(melt-processing step)를 실행시키는 경우에 탈색이 거의 일어나지 않는 것을 입증한다.

[0090] 본 발명에 따른 방법은 WO 00/17245에 기재된 중합 방법과 조합하기에 매우 적합하다. 따라서, 본 발명의 바람직한 실시형태는 청구항 제 1 항의 방법과 관련이 있으며, 제 1 항은 디아실 퍼옥사이드의 적어도 일부를 반응 온도에서 중합 혼합물에 첨가한다. 보다 바람직하게, 중합 방법에서 첨가하는 필수적으로 모든 유기 개시제(예를 들어 디아실 퍼옥사이드) 및 사용한다면 다른 종래의 개시제는 중합 온도에서 0.0001 시간 내지 1.0 시간, 바람직하게는 0.001 시간 내지 0.8 시간, 보다 바람직하게는 0.002 시간 내지 0.5 시간의 반감기를 가진다. 1 종 이상의 디아실 퍼옥사이드를 다른 개시제와 함께 첨가한다면, 다른 개시제 뿐만 아니라 디아실 퍼옥사이드(들)가 상기 반감기 요건을 만족하는 것이 바람직하다. 반감기는 당분야에 공지되어 있는 바와 같이, 모노클로로벤젠의 종래 열 분해 연구에서 결정된다는 것이 알려져 있다(예를 들어 Akzo Nobel에서 수득가능한 코드 번호 10737인 "고급 중합체용 개시제(Initiators for high polymers)"의 팜플렛 참조).

[0091] 중합 반응 혼합물에 최고로 신속한 개시제(extremely fast)의 첨가는 일정한 시간에 걸쳐서 연속적으로 또는 간헐적으로 실행될 수 있으며, 상기 방법에서 사용되는 모든 단량체의 20 % 이상, 바람직하게는 40 % 이상, 보다 바람직하게는 60 % 이상이 중합된다. 간헐적인 첨가 작업이 선택된다면, 상기 개시제가 첨가되는 중합 온도에서 2 이상의 모멘트, 바람직하게는 4 이상의 모멘트, 보다 바람직하게는 10 이상의 모멘트, 및 가장 바람직하게는 20 이상의 모멘트이다. 목적한다면, 간헐적 및 연속적인 작동을 개시제가 특정(더 길거나 또는 더 짧은) 기간 동안 간헐적으로 첨가되도록 조합시킬 수 있다. 가장 바람직하게, 디아실 퍼옥사이드는 5 % 이상, 바람직하게는 10 % 이상, 보다 바람직하게는 20 % 이상, 가장 바람직하게는 30 % 이상의 단량체(들)가 이미 중합된 이후, 및 방법에 사용되는 모든 단량체의 10 % 이상, 바람직하게는 20 % 이상, 보다 바람직하게는 30 % 이상 및 가장 바람직하게는 50 % 이상이 첨가되는 기간 중에 중합되는 동안 연속적으로 및/또는 간헐적으로 첨가된다.

[0092] 바람직하게, 디아실 퍼옥사이드는 단량체 상에 디아실 퍼옥사이드의 균등한 분포를 촉진시키기 위해서, 디아실 퍼옥사이드를 함유하는 혼합물의 중량을 기준으로 0.1 %w/w 내지 60 %w/w, 보다 바람직하게는 0.5 %w/w 내지 25 %w/w, 및 가장 바람직하게는 2 %w/w 내지 15 %w/w의 농도로 첨가된다.

[0093] 첨가하는 것은 반응기에 임의의 적당한 유입 시점에서 실시될 수 있다. 물이 예를 들어 중합 반응에 의한 반응

기 함유량의 축소를 보충하기 위해서 중합 방법의 과정에 첨가된다면, 상기 물이 첨가되고 또한 개시제가 첨가되는 라인을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 가장 바람직한 실시형태에서, 디아실 퍼옥사이드는 또한 상기 라인에서 제조되었다.

## 실시예

### 실험

- [0095] 하기의 화학품이 디아실 퍼옥사이드를 제조하기 위한 방법에 사용되었다. 모든 실험은 충분한 안전 조치를 취하고 실행하였다. 상기 관점에서, 순수한 디이소부타노일 퍼옥사이드는 폭발가능한 폭발물로 또한 알려져 있다.
- [0096] 69.97 %의 분석을 갖는 상업적으로 이용가능한 수성  $H_2O_2$ 를 사용하였다.
- [0097] 각각 NaOH 25 %w/w 및 33 %w/w를 함유하는 NaOH 용액들(NaOH-25 및 NaOH-33)은 베이커-등급(Baker-grade) NaOH와 증류수로부터 제조하였다.
- [0098] 각각 NaCl 15 %w/w 및 25 %w/w를 함유하는 NaCl 용액들(NaCl-15 및 NaCl-25)은 베이커-등급 NaCl과 증류수로부터 제조하였다.
- [0099]  $Na_2CO_3$  10 %w/w를 함유하는  $Na_2CO_3$  용액은 베이커-등급  $Na_2CO_3$ 와 증류수로부터 제조하였다.
- [0100] HCl 18 %w/w를 함유하는 HCl 용액은 베이커-등급 HCl과 증류수로부터 제조하였다.
- [0101] 이소부타노일 클로라이드(99.3 %)는 BASF에서 공급받았다.
- [0102] 라우로일 클로라이드(98 %)는 Acros에서 공급받았다.
- [0103] 탈염수 내의 Harco제의 신선한 PVA 용액, 5 %w/w 알코텍스(상표명, Alcotex) 72.5는 사용하기 1일 전에 새로 제조하였다.
- [0104] 실시예 1
- [0105] 이소부타노일-라우로일 퍼옥사이드의 제조를 위해서, 반응기는 0 °C에서, 35 g의 탈이온수, 286 g의 NaCl-25 용액, 110 g의  $Na_2CO_3$  용액, 39 g의 NaOH-25 용액 및 32.5 g의  $H_2O_2$  용액으로 채웠다. 그 다음에 50 분 안에, 103.0 g의 이소부타노일 클로라이드는 NaOH-25 용액을 사용하여 pH 값을 11.0으로 유지하면서 첨가하였다. 온도는 0 °C로 유지시키면서 한편 반응기의 함유물을 균질화하였다. 이소부타노일 클로라이드 총량을 첨가한 이후, 반응 혼합물을 pH 11.0에서 추가의 15 분 동안 교반하였다. 그 다음에 HCl 용액으로 pH를 10.0으로 낮추고, 온도는 5 °C로 하였다. 다음에, NaOH-25 용액을 사용하여 pH를 10.0으로 유지하면서, 70.5 g의 라우로일 클로라이드를 10 분에 걸쳐 첨가하였다. 라우로일 클로라이드의 총량을 첨가한 이후에, 추가의 15 분 동안 연속적으로 교반하였다.
- [0106] 상기 반응 혼합물을 30 분 동안 방치하여 2-상 시스템(two-phase system)으로 분리시켰다. 상기 수 층(713 g)을 제거하고, 유기 퍼옥사이드 층을 300 g의 NaCl-15 용액으로 세척하였다. 다시, 수 층과 유기 층을 퍼옥사이드 층의 분리를 촉진시키기 위해서 분리시켰다(분리 수율: 145.0 g).
- [0107] 분리된 퍼옥사이드 층의 분석:
- [0108] 35 %의 디이소부타노일 퍼옥사이드
- [0109] 64 %의 이소부타노일-라우로일 퍼옥사이드
- [0110] < 1 % 디라우로일 퍼옥사이드
- [0111] < 0.01 % 산 클로라이드



- [0112] 실시예 2와 비교 실시예 A-D
- [0113] 실시예 A에서는 WO 01/32613의 절차를 반복하였다. 첫번째로,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  용액이 108.3 g의 탈염수, 18.5 g의  $\text{NaOH}$ -33 용액 및 3.7 g의 수성  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 배합함으로써 제조하였다. 두번째로 반응기에 5 °C 내지 10 °C의 온도로 조절 하면서, 33.3 g의 탈염수, 27.7 g의 PVA 용액 및 16.3 g의 이소부타노일 클로라이드를 채웠다. 다음에,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  용액이 첨가되면서 상기 시스템을 균질화하였다. 디이소부타노일 퍼옥사이드는 수득되지 않았으며 단지 수 상만이 형성되었다.
- [0114] 실시예 B에서는 이소부타노일 클로라이드 대신에 2-에틸부티로일 클로라이드를 사용한 것을 제외하고 실시예 A를 따랐다. 다시, 디아실 퍼옥사이드는 수득되지 않았다.
- [0115] 실시예 C에서는 이소부타노일 클로라이드 대신에 2-에틸헥사노일 클로라이드를 사용한 것을 제외하고 실시예 A를 따랐다. 다시, 디아실 퍼옥사이드는 수득되지 않았다. 수득된 혼합물은 유백색(milky white)이었으며, 아마도 물에 모두 용해되지 않는 많은 2-에틸헥사노산이 형성되었기 때문일 것이다.
- [0116] 실시예 D에서는 두번째 반응기에 물, PVA 용액, 이소부티로일 클로라이드 및 수성  $\text{H}_2\text{O}_2$  모두를 채우고, 그 다음에  $\text{NaOH}$ -33 용액을 5 °C 내지 10 °C의 온도에서 상기에 첨가하여, 실시예 A의 절차를 변형시켰다. 디이소부타노일 퍼옥사이드의 수득율은 20 %w/w 미만일 것으로 예상된다.
- [0117] 실시예 2에서는 단일 반응기에 141.5 g의 탈염수, 18.5 g의  $\text{NaOH}$ -33 용액, 27.7 g의 PVA 용액 및 3.7 g의 수성  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 채우고, 16.3 g의 이소부타노일 클로라이드를 상기 반응기의 함유물에 첨가하고, 5 °C 내지 10 °C로 유지 하면서, 반응기의 함유물을 균질화시킨다. 유화액이 수득된다. 디이소부타노일 퍼옥사이드의 수득율은 82 %w/w이다. 중합 반응에서 48 시간 내에 유화액이 사용된다면, 이소도데칸 내의 동일한 양의 종래의 30 %w/w 디이소부타노일 퍼옥사이드 용액을 사용하는 경우에 관찰되는 것과 같이 VCM에 있어서 동일한 중합 속도를 나타낼 것이다.
- [0118] 실시예 3
- [0119] 실시예 2의 생성물은 교반하지 않고 5 °C에서 1.5 시간 동안 저장하였다. 유화액의 활성 산소 함량(화학식 1의 디아실 퍼옥사이드의 양을 측정)이 2.5 % 감소하였으며, 적은 상 분리가 발생되었다. 실시예 3에서, 반응기에 175 g의 탈염수, 16.4 g의  $\text{NaOH}$ -33 용액, 43.8 g의  $\text{NaCl}$ -25 용액, 250.5 g의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용액 및 4.8 g의 수성  $\text{H}_2\text{O}_2$ 로 채웠다. 그 다음에 23.1 g의 이소부타노일 클로라이드를 반응기의 함유물에 첨가하고, 5 °C 내지 10 °C의 온도로 유지하면서 반응기의 함유물을 균질화하였다. 반응의 마지막에, 혼합물은 pH=7로 중화시켰다. 충분히 안전 조치를 취하고, 2-상 시스템으로 분리시키고, 수 상의 약 70 부피%를 제거하였다. 유기 층과 수 층의 나머지에 207.2 g의 탈염수, 109.3 g의 PVA 용액, 13.7 g의 메탄올 및 21.9 g의 수성 0.2 %w/w 베롤(Berol, 상표명) 08(Akzo Nobel사의 비이온 유화제) 용액을 첨가하였다. 수득된 분산액은 2.5 시간 이상 동안 안정하며, VCM의 중합 방법 중에 양호한 성능을 나타낸다. 디이소부타노일 퍼옥사이드의 수득율은 이소부타노일 클로라이드에서 86 %이고,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 에서 93 %이다.